

08.09.2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

REC'D 30 SEP 2004

WIPO

PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2003年 7月31日

出 願 番 号
Application Number: 特願2003-284552
[ST. 10/C]: [JP2003-284552]

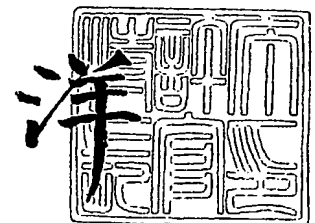
出 願 人
Applicant(s): 綜研化学株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 8月 6日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願
【整理番号】 SK382KT307
【提出日】 平成15年 7月31日
【あて先】 特許庁長官殿
【発明者】
 【住所又は居所】 埼玉県狭山市広瀬東1丁目13番1号 綜研化学株式会社研究所内
 【氏名】 吉田 哲也
【発明者】
 【住所又は居所】 埼玉県狭山市広瀬東1丁目13番1号 綜研化学株式会社研究所内
 【氏名】 奥田 有香
【発明者】
 【住所又は居所】 埼玉県狭山市広瀬東1丁目13番1号 綜研化学株式会社研究所内
 【氏名】 滝沢 容一
【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県茅ヶ崎市今宿749-85
 【氏名】 渡辺 順次
【特許出願人】
 【識別番号】 000202350
 【住所又は居所】 東京都豊島区高田3丁目29番5号
 【氏名又は名称】 綜研化学株式会社
 【代表者】 中島 幹
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 066039
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

固一液分散系に分散質として分散する球状微細粒子を整合させてなる 3 次元整合体の製造方法において、

体積基準で表す平均粒子径 (d) が $1 \sim 30 \mu\text{m}$ である有機ポリマー又は無機ポリマーの球状単分散微細粒子を分散質とし、

有機及び／又は無機の酸・塩基官能基を電解質として含有する水系又は溶解水を含む非水系の溶液を分散媒とし、体積濃度で表して前記分散質が $5 \sim 30\%$ の濃度に分散する固一液分散系のサスペンション (S-1) を調製し、

次いで、脱塩させてサスペンション (S-1) 中の前記電解質濃度を電気伝導度で表して $500 \mu\text{S}/\text{cm}$ 以下にさせた後、前記分散質の分散濃度を、体積基準で表して 60% を超えないサスペンション (S-2) に調製し、

次いで、平坦な下地部材上に形成させたサスペンション (S-2) のサスペンション層を、 $20^\circ\text{C} \pm 5$ 以上の温度下に曝して乾燥させ、前記下地部材上に縦・横方向に規則的に配列する前記球状単分散微細粒子の 3 次元整合体を形成させ、

次いで、少なくとも透明樹脂バインダーで係止させることを特徴とする球状微細粒子の 3 次元整合体の製造方法。

【請求項 2】

固一液分散系に分散質として分散する球状微細粒子を整合させてなる 3 次元整合体の製造方法において、

体積基準で表す平均粒子径 (d) が $100 \sim 500 \text{nm}$ で、色みの無い灰白色、灰色、灰黒色、黒色から選ばれる何れか 1 種の黒色系無彩色である有機ポリマー又は無機ポリマーの球状単分散微細粒子を分散質とし、

有機及び／又は無機の酸・塩基官能基を電解質として含有する水系又は溶解水を含む非水系の溶液を分散媒とし、体積濃度で表して前記分散質が $5 \sim 30\%$ の濃度に分散する固一液分散系のサスペンション (S-3) を調製し、

次いで、脱塩させてサスペンション (S-3) 中の前記電解質濃度を電気伝導度で表して $500 \mu\text{S}/\text{cm}$ 以下にさせた後、前記分散質の分散濃度を、体積基準で表して 60% を超えないサスペンション (S-2) に調製し、

次いで、平坦な下地部材上に形成させたサスペンション (S-4) のサスペンション層を、 $20^\circ\text{C} \pm 5$ 以上の温度下に曝して乾燥させて、前記下地部材上に縦・横方向に規則的に配列する球状微細粒子の 3 次元整合体を形成させ、

次いで、少なくとも透明樹脂バインダーで係止させた前記 3 次元整合体は、自然光又は白色光の照射下に鮮明な有彩光発色を呈していることを特徴とする球状微細粒子の 3 次元整合体の製造方法。

【請求項 3】

前記 3 次元整合体を形成させる前記下地部材上には、多数の深堀区分けが平面方向に規則的に配列又は平面方向に不規則に高密に分布する支持部材が設けられていることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載する球状微細粒子の 3 次元整合体の製造方法。

【請求項 4】

前記支持部材が、ステンレス製、フッ素樹脂製及びナイロン製から選ばれるメッシュ材で、且つ前記メッシュ材の前記深堀区分けが、目開き基準で表して $50 \sim 200 \mu\text{m}$ で、アスペクト比が $0.4 \sim 0.8$ の範囲にあることを特徴とする請求項 3 に記載する球状微細粒子の 3 次元整合体の製造方法。

【請求項 5】

前記支持部材が、ネガ型フォトレジスト又はポジ型フォトレジストで、且つ前記フォトレジストシートには、ピッチ幅が $1 \mu\text{m} \sim 10 \text{mm}$ で、アスペクト比が $0.5 \sim 2$ の多数の深堀区分けが平面方向に規則的に配列又は平面方向に不規則に高密に分布している部材であることを特徴とする請求項 3 に記載する球状微細粒子の 3 次元整合体の製造方法。

【請求項 6】

前記樹脂バインダーが、水溶性樹脂又は油溶性樹脂であることを特徴とする請求項 1 ～ 5 の何れかに記載する球状微細粒子の 3 次元整合体の製造方法。

【請求項 7】

前記単分散球状微細粒子が、(メタ) アクリル系、(メタ) アクリルースチレン系、フッ素置換(メタ) アクリル系及びフッ素置換(メタ) アクリルースチレン系から選ばれる少なくとも一種の有機ポリマー球状粒子であることを特徴とする請求項 1 ～ 6 の何れかに記載する球状微細粒子の 3 次元整合体の製造方法。

【請求項 8】

前記無機の単分散球状微細粒子が、シリカ、アルミナ、シリカーアルミナ、チタニヤ及びチタニアーシリカから選ばれる少なくとも一種の無機ポリマー球状粒子であることを特徴とする請求項 1 ～ 6 の何れかに記載する球状微細粒子の 3 次元整合体の製造方法。

【請求項 9】

前記下地部材が粘着シートであって、その接着下地面が、鋼板、ステンレス板、アルミニウム板、アルミニウム合金板、セラミックス板、モルタル板、ガラス板、プラスチック板、木質板及び厚紙から選ばれる何れか 1 種の部材であることを特徴とする請求項 1 ～ 8 の何れかに記載する球状微細粒子の 3 次元整合体の製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】球状微細粒子の3次元粒子整合体の製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、固-液分散系に分散する球状微細粒子を3次元整合体にする製造方法に関し、より詳細には、有機又は無機の球状微細粒子が分散する固-液サスペンションを乾燥させて、分散質である有機又は無機の球状微細粒子を縦・横方向に規則的に整合（又は配列形成）させてなる3次元整合体（又は粒子状積層体）の製造方法に関する。

また、本発明は、分散質である球状微細粒子が、灰白色、灰色、灰黒色、黒色等の黒色系の無彩色コロイド粒子である固-液コロイド・サスペンションを乾燥させて形成される3次元整合体が、自然光又は白色光の照射下に鮮明な有彩光発色を呈する3次元整合体の製造方法にも関する。

【背景技術】

【0002】

従来から、球状単分散微細粒子を分散質として分散する固-液分散サスペンションを用いて、流込み、噴霧、塗布、泳動等で粒子を配列・整合・乾燥・固定させて、平坦な下部材上に分散質の球状微細粒子が、縦・横方向に規則的に配列する粒子状積層体の製造方法が種々提案されている。このように微細球状粒子を規則的に配列させることで、その粒子状積層体にはその粒子径及びその粒子素材種等に係わって発生する各種の特性が期待され、特にその粒子サイズがサブミクロン、ナノのような極微細領域であれば、それだけ表面活性に係わって発揮される特性も明確になり、また、新しい機能を発揮させる素材として期待されるものである。

【0003】

そこで、例えば、近年、色を視感させるに、染料又は顔料なる染顔料物質による物体色又はカラーテレビのような光源色の他に、例えば、[特許文献1]に記載されているように、顔料等の着色材を用いない単分散酸化チタン粒子を基材上に堆積させた薄膜において、その粒子の粒径に応じて、その外観色調が、赤色系から青色系の干渉色調になる単分散酸化チタンの単層及び多層薄膜が記載されている。また、その単分散酸化チタンの粒径を制御することでその大きさに準じて、その外観干渉光色調が、赤色系から青色系に自在に調製できる単分散酸化チタンの薄膜であると記載されている。

【0004】

また、[特許文献2]には、干渉による着色光が明瞭に視感させるために、標準色立体において明度が6以下で、彩度が8以下の黒色或いは暗色である合成樹脂等の撥液性の下地層表面上に、光透過性の単分散の固体微粒子を凝集配列させた規則的周期構造物なる付着物が、光干渉発色の明瞭な単色光を呈することが記載されている。この付着物を構成する無着色の固体微粒子の粒径分布は単分散であって、このような固体微粒子としては、シリカ、アルミナ、チタニア、シリカ・アルミナ、チタニア・セレン等の無機酸化物微粒子や、(メタ)アクリル系樹脂、スチレン系樹脂、オレフィン系樹脂等の有機ポリマー微粒子が挙げられ、その数平均粒子径が100~1000nmの範囲にあると記載されている。

【0005】

また、[特許文献3]には、乳化重合法等で調製される200~700nmの球状単分散ポリマー粒子が分散する固-液サスペンションを、透析処理で電解質を除去させて分散質粒子に電気二重層を形成させてなるサスペンションを静置下に、乾燥(60℃温度下)させてなる有機高分子の球状単分散粒子の多層積層秩序配列構造体の製造方法及びその多層積層秩序配列構造体の用途としてのマイクロフィルターが記載されている。

【0006】

【特許文献1】特開2001-206719

【特許文献2】特開2001-239661

【特許文献3】特開平04-213334

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

このような相当厚を有する固-液サスペンション層を乾燥させると、サスペンド粒子は乾燥によって凝集整合（配列）されるが、通常、このような分散体表面には、乾燥収縮によって亀裂を発生させる傾向にある。しかも、このような乾燥亀裂を発生させる傾向は、乾燥占有面であるこのサスペンション層面が大きければ、また、そのサスペンション層厚が厚ければ一層、亀裂を発生させる傾向にあるのが一般的である。

【0008】

すなわち、このような固-液サスペンション層の乾燥下には、通常、その表面には肉眼で目視され難い $1\mu\text{m}$ 幅程度の亀裂から、容易に目視できる mm 幅程度の亀裂が、乾燥の進捗と共に無数に発生する。このような微粒子がサスペンドする水性又は油性分散系の表面では、水又は有機溶媒が蒸発するに伴いサスペンド微粒子は毛管力で凝集配列すると共に、微粒子間に介在する分散媒（又は予めバインダー樹脂分を含有する分散媒であってもよい。）は、乾燥収縮して一様な表面を維持することができなくなり、その収縮相当分が亀裂として残留する。

【0009】

そこで、本発明者らは、先の出願特許である特願2003-59210においては、乾燥による収縮亀裂の恐れのない粒子整合を可能にさせる方法として、このようなコロイド粒子が分散するサスペンション中に対向する一対の電極板を浸漬させて、電気泳動下に電極板上に粒子状積層物を泳動堆積（又は電着）させて、鮮明な有彩光色を発色する粒子状積層物なる光発色部材を提案している。更には、先の出願特許である特願2003-73123において、メッシュ材のように目開き基準で表して $50\sim 170\mu\text{m}$ 幅で、その深堀のアスペクト比が $0.4\sim 0.8$ の範囲にある深堀区分けが、平面方向に規則的に配列するシートをカラー発色基材シートと称して設けた平坦な下地部材上に、コロイド粒子が分散する固-液サスペンションを流し込み、所定厚のグリーンシート（又はサスペンション層）を形成させ、 $50\sim 60^\circ\text{C}$ で乾燥させることで、乾燥による収縮亀裂発生を効果的に防止させ、鮮明な有彩光色を発色する粒子状積層物なる光発色部材を提案している。

【0010】

すなわち、本発明者らが上記に提案する粒子状積層物なる光発色部材とは、（1）その有彩光色が視感される粒子状積層物表面は、有機又は無機の黒色系無彩色である単分散球状粒子が、縦及び横方向に規則的に整合されている粒子状積層物である。（2）また、このような積層物表面を形成する有機又は無機の球状粒子は、少なくとも灰色、黒褐色、黒色等の黒色系無彩色の単分散球状粒子である。（3）更には、この黒色系無彩色の有機又は無機の単分散球状粒子は、体積基準で表す平均粒子径（ d ）が $100\sim 500\text{nm}$ の範囲にある特定の粒子径を有している。（4）また、光発色部材の粒子状積層物を形成する、例えば、有機ポリマー球状粒子に係わる表面に、可視光線が照射されて視感される垂直反射光色は、紫色系、青色系、緑色系、黄色系及び赤色系等の色みに深み感のある有彩光色である。（5）また、視感されるこれらの垂直反射光色種は、例えば、単分散球状粒子が（メタ）アクリル系ポリマーにおいては、下記する特定の平均粒子径（ d ）との係わりを有し、

- (イ) $d=160\sim 170\text{nm}$ の範囲においては、発色する有彩光色が紫色系（P）で、
- (ロ) $d=180\sim 195\text{nm}$ の範囲においては、発色する有彩光色が青色系（B）で、
- (ハ) $d=200\sim 230\text{nm}$ の範囲においては、発色する有彩光色が緑色系（G）で、
- (ニ) $d=240\sim 260\text{nm}$ の範囲においては、発色する有彩光色が黄色系（Y）で、
- (ホ) $d=270\sim 290\text{nm}$ の範囲においては、発色する有彩光色が赤色系（R）であること等の特徴とする。

【0011】

しかるに、従来の固-液サスペンションを乾燥させて分散質粒子が整合形成されてなる粒子状積層物（又は3次元粒子整合体）には、その表面には全く亀裂発生が見られないも

のであっても、粒子整合体内には、特に粒子配列の縦・横方向に沿って、十分に整合されていない層が混在していたり、また、異なる方向に整合されてなる粒子整合体面が混在する等の傾向から、粒子状整合体として未だ十分満足されるに至っていないのが実状である。

【0012】

そこで、本発明の目的は、このような固一液サスペンション中に分散する球状単分散微細粒子を3次元方向に規則的に整合させて3次元整合体を形成させるに際して、その形成下地部材が、電気泳動法のように著しく用途が限られてしまう電極板でなく、また、形成される粒子状積層物が、従来の乾燥法のように乾燥・収縮亀裂発生の恐れがなく、しかも、粒子状積層物の表面及び／又は粒子状積層物内に異なる粒子配列が混在せず、粒子整合体として構造的にも高純度であり、その純度に係わって光特性を含む諸特性が明確に発揮される3次元粒子整合体を形成させることができることを特徴とする球状単分散微細粒子の3次元粒子整合体の製造方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0013】

本発明者らは、上記課題を鋭意検討した結果、乳化重合法で調製した平均粒子径が190nmで、黒色無彩色の単分散球状粒子で、しかも、粒子中には高濃度にカルボキシル基を含有するアクリル系ポリマーコロイド粒子を用いて水性サスペンションを調製した。このサスペンションの電気伝導度は4200 μ S/cmであったが、透析処理を行って電気伝導度を410 μ S/cmに低減させた後、コロイド粒子としての体積濃度を約45%に濃縮させ固一液サスペンションを、平坦なガラス板上に流込み、約25℃の温度下に静置させたところ、サスペンション層の乾燥の進捗に伴って鮮やかな青色の有彩光色を視感させることを見出して、本発明を完成させるに至った。

【0014】

本発明によれば、固一液分散系に分散質として分散する球状単分散微細粒子を整合させて、走査型電子顕微鏡写真像で観察される如く、平坦な下地部材上に固一液サスペンション中に分散する球状単分散微細粒子が、縦・横方向に規則的に整合されてなる3次元粒子整合体の製造方法を提供する。

すなわち、体積基準で表す平均粒子径(d)が1~30 μ mである有機ポリマー又は無機ポリマーの球状単分散微細粒子を分散質に、有機及び／又は無機の酸・塩基官能基を電解質として含有する水系又は溶解水を含む非水系の溶液を分散媒とする体積濃度で表して分散質粒子が5~30%の濃度に分散する固一液分散系のサスペンション(S-1)を調製する。

次いで、サスペンション(S-1)を透析によって脱塩させて、サスペンション中に含有する電解質濃度を電気伝導度で表して500 μ S/cm以下にさせた後、分散質粒子の分散濃度を、体積基準で表して60%を超えない範囲に濃縮させてサスペンション(S-2)を調製する。

次いで、平坦な下地部材上にサスペンション(S-2)を流込み相当厚のサスペンション層を形成させた後、20℃±5以上の温度下に曝して乾燥させて、下地部材上に縦・横方向に規則的に配列する球状単分散微細粒子の3次元粒子整合体を形成させる。

次いで、少なくとも透明樹脂バインダーを噴霧又は塗布・浸透させて3次元粒子整合体を下地部材上に固定させることを特徴とする球状単分散微細粒子の3次元粒子整合体の製造方法である。

【0015】

また、本発明によれば、固一液分散系に分散質として分散する球状単分散微細粒子が、灰色~黒色の黒色系無彩色粒子を、整合させて走査型電子顕微鏡写真像で観察される如く、平坦な下地部材上に固一液サスペンション中に分散する球状単分散微細粒子が、縦・横方向に規則的に整合されてなる3次元粒子整合体が、自然光又は白色光の照射下に鮮明な有彩光発色を呈する3次元粒子整合体の製造方法を提供する。

すなわち、体積基準で表す平均粒子径(d)が100~500nmで、色みの無い灰白色、灰色、灰黒色、黒色から選ばれる何れか1種の黒色系無彩色である有機ポリマー又は無

機ポリマーの球状単分散微細粒子を分散質に、有機及び／又は無機の酸・塩基官能基を電解質として含有する水系又は溶解水を含む非水系の溶液を分散媒とし、体積濃度で表して前記分散質が5～30%の濃度に分散する固-液分散系のサスペンション（S-3）を調製する。

【0016】

次いで、サスペンション（S-3）を透析によって脱塩させて、サスペンション中に含有する電解質濃度を電気伝導度で表して $500\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下にさせた後、分散質粒子の分散濃度を、体積基準で表して60%を超えない範囲に濃縮させてサスペンション（S-4）を調製する。

次いで、平坦は下地部材上にサスペンション（S-4）を流込み相当厚のサスペンション層を形成させた後、 $20^{\circ}\text{C}\pm 5$ 以上の温度下に曝して乾燥させて、下地部材上に縦・横方向に規則的に配列する球状単分散微細粒子の3次元粒子整合体を形成させる。

次いで、少なくとも透明樹脂バインダーを噴霧又は塗布・浸透させて3次元粒子整合体を下地部材上に固定させる。このように固定される3次元整合体は、自然光又は白色光の照射下に鮮明な有彩光発色を呈していることを特徴とする球状微細粒子の3次元整合体の製造方法である。

【発明の効果】

【0017】

以上のように、本発明による球状単分散微細粒子の3次元粒子整合体の製造方法によれば、[固-液サスペンションの調製] - [サスペンションの脱塩処理] - [分散質球状粒子の分散濃度の最適化] - [室温温度下での粒子整合化] なる製造工程において、その固-液分散系サスペンション中に分散する分散質の球状単分散微細粒子が脱塩処理によって特定の電解質濃度下に固-液分散系に分散する帯電性球状粒子の周辺には対イオン種が固定されて電気二重層が形成されて、その粒子サイズが数十 μm 以下の微細粒子において、また、特に $1\mu\text{m}$ 以下のナノサイズのコロイド粒子においても、従来の乾燥法とは著しく相違して、形成される3次元粒子整合体には、従来の乾燥法のように乾燥・収縮亀裂発生の恐れがなく、しかも、粒子状積層物の表面及び／又は粒子状積層物内に異なる粒子配列が混在せず、粒子整合体として構造的にも高純度である3次元粒子整合体として、比較的簡便な製造方法で、しかも、異質な粒子整合体形成を効果的に防止させて、高純度の3次元粒子整合体を高効率に製造することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0018】

以下に、本発明による固-液分散系のサスペンションを用いて、分散質である球状単分散微細粒子の3次元粒子整合体を製造するについて、その実施する最良の形態について更に説明する。

【0019】

以上のように、既に上述した如く、本発明による球状単分散微細粒子の3次元粒子整合体の製造方法によれば、[固-液サスペンションの調製] - [サスペンションの脱塩処理] - [分散質球状粒子の分散濃度の最適化] - [室温温度下での粒子整合化] なる製造工程において、その固-液分散系サスペンション中に分散する分散質の球状単分散微細粒子が脱塩処理によって特定の電解質濃度下に分散され、その粒子サイズが数十 μm 以下の微細粒子において、また、特に $1\mu\text{m}$ 以下のナノサイズのコロイド粒子においても、従来の乾燥法とは著しく相違して、形成される3次元粒子整合体には、従来の乾燥法のように乾燥・収縮亀裂発生の恐れがなく、しかも、粒子状積層物の表面及び／又は粒子状積層物内に異なる粒子配列が混在せず、粒子整合体として構造的にも高純度である3次元粒子整合体として、比較的簡便な製造方法で、しかも、異質な粒子整合体形成を効果的に防止させて、高純度の3次元粒子整合体を高効率に製造することができる。

【0020】

すなわち、本発明においては、分散質である球状単分散微細粒子の体積基準で表した平均粒子径（ d ）が $1\sim 30\mu\text{m}$ である有機ポリマー又は無機ポリマーの球状単分散微細粒子

、又は、特に体積基準で表した平均粒子径 (d) が $100 \sim 500 \text{ nm}$ で、色みの無い灰白色、灰色、灰黒色、黒色から選ばれる何れか 1 種の黒色系無彩色である有機ポリマー又は無機ポリマーを適宜好適に用いることができる。そこで、サスペンション中での分散質の分散性から、粒子サイズとして、 μ サイズ領域において好ましくは、 $1 \sim 20 \mu\text{m}$ で、更に好ましくは、上限値 $10 \mu\text{m}$ 以下であることが好適である。また、 nm サイズ領域においては、その発現させる諸特性にもよるが、特に本発明においては、可視光照射下における光発色の観点から、 $100 \sim 700 \text{ nm}$ 、好ましくは $150 \sim 500 \text{ nm}$ 、更に好ましくは上限値が 450 nm 以下であることが好ましい。すなわち、本発明において、分散質の有機ポリマー又は無機ポリマー粒子が、固-液コロイド分散系においてコロイド粒子として存在するに、通常、その粒子径は、少なくとも 1000 nm なるミクロン・サイズ以下の微細粒径であることが一般的にもコロイド粒子として適材粒径である。本発明においては、例えば、可視光波長領域光 ($380 \sim 780 \text{ nm}$) に係わって光の反射、吸収、透過等の光特性が明確に発揮させる観点から、粒子径は体積基準で表す平均粒子径 (d) が 780 nm 以下、好ましくは 500 nm 以下の範囲にある有機ポリマー又は無機ポリマーであることが適宜好適である。また、固-液コロイド分散系での分散性、球状コロイド粒子表面の帯電性、整合性等から、好ましくは、平均粒子径 (d) が $100 \sim 500 \text{ nm}$ で、更に好ましくは、 $150 \sim 400 \text{ nm}$ の範囲にあることが好適である。

【0021】

また、本発明において、特に分散質の粒子サイズが nm サイズ領域においては、その 3 次元粒子整合体の光特性の光発色性から、灰白色、灰色、灰黒色、黒色から選ばれる何れか 1 種の黒色系無彩色の球状単分散コロイド粒子であることが好ましい。すなわち、既に上述するように、本発明によって得られるコロイド粒子の 3 次元粒子整合体は、異なる粒子整合体を有さないことから、照射された可視光の一部が、粒子状整合体面で、その粒子の周辺で生ずる反射光以外に生じる散乱、透過等による迷光を適宜効果的に吸収し、削減させる効果を発揮させる。本発明において、光特性としての反射光色の色みをより鮮明にさせることから、好ましくは、このコロイド粒子の明度が 5 以下、更に好ましくは 3 以下の色みの無い無彩色であることがよい。従って、本発明においては、このような無彩色粒子として、マンセル色票で表される明度及び彩度が、略ゼロである灰白色、灰色、灰黒色、更には、黒色である黒色系の無彩色である有機ポリマー又は無機ポリマーの球状粒子であることがより好適である。

【0022】

また、このような粒子サイズの分散質として分散する固-液分散サスペンションにあって、このようなサスペンションを調製する製造方法にもよるが、分散媒溶液中に含有する有機及び/又は無機の酸・塩基官能基を電解質濃度として、本発明においては、このサスペンション中の体積濃度で表して、分散質粒子が $5 \sim 30\%$ の濃度範囲に分散するサスペンションにおいて、電解質濃度を電気伝導度で表して $500 \mu\text{S}/\text{cm}$ 以下、好ましくは $400 \mu\text{S}/\text{cm}$ 以下、更に好ましくは $300 \mu\text{S}/\text{cm}$ 以下、 $100 \mu\text{S}/\text{cm}$ 以上に調整させることが好適である。特に、下限値の $100 \mu\text{S}/\text{cm}$ 以下に調整させても単に高コスト化させるだけで好ましくない。

【0023】

また、このように調整されたサスペンション中に分散する分散質粒子の球状単分散微細粒子の分散濃度は、本発明においては、体積基準で表して 60% を超えない範囲になるように濃縮調整することが好適である。この上限値を超える分散濃度ではサスペンション中において、分散質粒子のランダムに部分凝集する粒子群が生じ易く、本発明が求める 3 次元粒子整合体を形成させる粒子の規則的な配列を著しく阻害させる傾向にあって好ましくない。このような分散安定性の観点から、好ましくは、上限値として 55% 程度の濃縮で好適に対処することができる。

【0024】

また、このように調整されたサスペンションを、平坦は下地部材上に流込み、噴霧、塗布させて形成させる相当厚のサスペンション層は、本発明においては $20^\circ\text{C} \pm 5$ 程度の通

常の室温程度の低温度下に曝すことで、暫時下地部材上には縦・横方向に規則的に配列する球状単分散微細粒子の3次元粒子整合体が形成される。このような曝し下において、必要に応じて3次元粒子整合体の形成速度を高める場合には、好ましくは40℃以上、更に好ましくは50℃程度の温度下で適宜好適に対処することができる。

【0025】

以上から、本発明においては、このようなサスペンション層を形成させる平坦な下地部材としては、特に限定することなく、透明、半透明、不透明の何れにおいてもよく、部材としてプラスチックフィルム、硬質プラスチックシート、ガラス板、セラミックス板、ステンレス板、アルミニウム合金板等を挙げることができる。また、特にプラスチック材においては、上記するサスペンションに係わって耐水性又は耐溶剤性を有するものであれば、特に限定することなく通常の有機ポリマーが用いられ、特に必要に応じて透明部材としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル、ポリメチル（メタ）アクリレート、ポリエチル（メタ）アクリレート等のアクリル系樹脂、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリスチレン等が挙げられる。また、下地部材が粘着シートであって、その接着下地面が、鋼板、ステンレス板、アルミニウム板、アルミニウム合金板、セラミックス板、モルタル板、ガラス板、プラスチック板、木質板及び厚紙から選ばれる何れか1種の部材であることもできる

【0026】

また、特に必要に応じて、上述する平坦な下地部材上に、多数の深堀区分けが平面方向に規則的に配列又は平面方向に不規則に高密度に分布する支持部材が設けられた下地部材上に、本発明によるサスペンション層を適宜好適に形成させることができる。このような支持部材として、ステンレス製、フッ素樹脂製及びナイロン製から選ばれるメッシュ材で、そのメッシュ材の深堀区分けが、目開き基準で表して50～200 μm で、アスペクト比が0.4～0.8の範囲にあるものであれば適宜好適に支持部材として用いることができる。また、このような支持部材の他の態様として、例えば、ネガ型フォトレジスト又はポジ型フォトレジストで、フォトレジストシートには、ピッチ幅が1 μm ～10mmで、アスペクト比が0.5～2の多数の深堀区分けが平面方向に規則的に配列又は平面方向に不規則に高密度に分布する部材を適宜好適に使用することができる。また、このような支持部材を設けることにより、本発明において特に亀裂発生を防止させる理由の詳細は不明であるが、この支持部材上に形成する所定厚のグリーンシート（又はサスペンション層）を乾燥させると、グリーンシート中のサスペンド粒子が、乾燥収縮力（又は乾燥凝集力）によって凝集移動しながら整合される。本発明においては、無数に仕分けられ、しかも、平面方向に一樣に配列する深堀区分け上で、このサスペンド粒子が凝集移動されてこれらの深堀区分け内に誘引されるように整合されるため、グリーンシートに生ずる乾燥収縮力は、この深堀区分け上で無数に仕分け分散されて緩和消滅させられるものと想到される。

【0027】

また、このように下地部材上に形成される3次元粒子整合体に、適宜透明な樹脂バインダーとして、水溶性樹脂又は油溶性樹脂を噴霧又は塗布させて球状微細粒子の3次元粒子整合体を下地部材上に固定することができる。

【0028】

また、本発明においては、固-液分散系のサスペンションにあつて分散質のコロイド粒子の表面帯電量、すなわち、固-液コロイド分散系における帯電性が重要である。その粒子の表面帯電性として、有機ポリマー又は無機ポリマー粒子においては、予め含有するカルボキシル基（ $-\text{COOH}$ ）、スルホン基（ $-\text{SO}_3\text{H}$ ）、水酸基（ $-\text{OH}$ ）、アミノ基（ $-\text{NH}_2$ ）、アミド基（ $-\text{CONH}_2$ ）等の酸・塩基官能基や、また、例えば、アルケン類（ $-\text{CH}=\text{CH}-$ ）、アルキン類（ $-\text{C}\equiv\text{C}-$ ）、ビニールエーテル類（ $-\text{CH}=\text{CH}-\text{O}-$ ）、ニトリル基（ $-\text{C}\equiv\text{N}$ ）、イソシアネート基（ $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ ）、ニトロ基、チオール基（ $-\text{SH}$ ）、 $-\text{CF}_3$ 基等の官能基部位を吸着活性点とする吸着イオン等によって帯電する（+）又は（-）表面電荷値の絶対値数値が、ブローオフ法で測定して50～500（ $\mu\text{C/g}$ ）であることが好適である。

【0029】

また、本発明における固-液コロイド分散系で、高純度の3次元粒子整合体を形成させるに、粒子形状が、好ましくは球状であって、しかも、この有機ポリマー又は無機ポリマーである球状微細粒子の平均粒子径は、その均斉度を示すCv値で表して、好ましくは5%以下、更に好ましくは3%の単分散粒子であることが好適である。また、特にnmサイズ領域の分散質球状粒子においては、光特性の観点からも、その表面に照射される可視光が、この3次元粒子整合体面に係わって回折干渉して反射される反射効率が、光発色部材の発色する色みに及ぼすことから、好ましくは、この有機又は無機の単分散球状粒子は、好適には単分散粒子である。その単分散性を表す粒子径の均斉度であるCv値が、5%以下で、反射光色の色みの濃さ、鮮明さから、より好ましくは3%以下の単分散粒子であることがより好適である。

【0030】

そこで、本発明においては、このような有機ポリマーの単分散の球状コロイド粒子として、必ずしも限定されるものではないが、好ましくは、(メタ)アクリル系、(メタ)アクリル-スチレン系、フッ素置換(メタ)アクリル系及びフッ素置換(メタ)アクリル-スチレン系から選ばれる少なくとも一種の有機ポリマー球状粒子を適宜好適に挙げるができる。また、同様に必ずしも限定されるものではないが、無機ポリマーの単分散球状コロイド粒子として、シリカ、アルミナ、シリカ-アルミナ、チタニア及びチタニア-シリカから選ばれる少なくとも一種の無機ポリマー球状粒子を適宜好適に挙げるができる。また、本発明においては、これらの何れもが、染料及び顔料によって灰色~黒色である黒色系の無彩色コロイド粒子で、且つ単分散の球状粒子であることが重要且つ特徴である。すなわち、このような特徴のあるコロイド粒子が、しかも、固-液コロイド分散系で帯電性コロイド粒子として適宜調製することができることが重要である。

【0031】

以上のような固-液分散系サスペンション中に分散する分散質としての有機ポリマーの単分散球状粒子として、必ずしも以下に記載するポリマー種に特定されないが、例えば、ポリ(メタ)アクリル酸メチル、テトラフルオロエチレン、ポリ-4-メチルペンテン-1、ポリベンジル(メタ)アクリレート、ポリフェニレンメタクリレート、ポリシクロヘキシル(メタ)アクリレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリスチレン、スチレン・アクリロニトリル共重合体、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコール、ポリウレタン等を挙げるができる。本発明においては、既に上述した如く光特性として太陽光等の自然光又は白色光の照射下に、その可視光波長領域光に係わって光発色部材としての反射光色を視感させることから、そのポリマー樹脂として、好ましくは、耐光性に優れている観点から、好ましくは、耐候性に優れる(メタ)アクリル系、(メタ)アクリル-スチレン系、フッ素置換(メタ)アクリル系及びフッ素置換(メタ)アクリル-スチレン系から選ばれる何れかのアクリル系の有機ポリマー微粒子が適宜好適に使用される。

【0032】

そこで、モノマー種で表す帯電性アクリル系樹脂の具体例としては、例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸ペンチル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸ノニル、(メタ)アクリル酸デシル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸フェニル、(メタ)アクリル酸メトキシエチル、(メタ)アクリル酸エトキシエチル、(メタ)アクリル酸プロポキシエチル、(メタ)アクリル酸ブトキシエチル等の(メタ)アクリル酸アルキルエステル；ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート等のジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド及びジアセトンアクリルアミド等の(メタ)アクリルアミド類並びにグリシジル(メタ)アクリレート；エチレングリコールのジメタクリル酸エステ

ル、ジエチレングリコールのジメタクリル酸エステル、トリエチレングリコールのジメタクリル酸エステル、ポリエチレングリコールのジアクリル酸エステル、プロピレングリコールのジメタクリル酸エステル、ジプロピレングリコールのジメタクリル酸エステル、トリプロピレングリコールのジメタクリル酸エステル等を挙げることができる。また、上述する(メタ)アクリル系モノマー以外のその他のモノマーとしては、例えば、スチレン、メチルスチレン、ジメチルスチレン、トリメチルスチレン、エチルスチレン、ジエチルスチレン、トリエチルスチレン、プロピルスチレン、ブチルスチレン、ヘキシルスチレン、ヘプチルスチレン及びオクチルスチレン等のアルキルスチレン；フロロスチレン、クロルスチレン、プロモスチレン、ジプロモスチレン、クロルメチルスチレン等のハロゲン化スチレン；ニトロスチレン、アセチルスチレン、メトキシスチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン等のスチレン系モノマーを挙げることができる。更には、スチレン系モノマー以外の他のモノマーとして、例えば、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン等のケイ素含有ビニル系モノマー；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、 n -酪酸ビニル、イソ酪酸ビニル、ピバリン酸ビニル、カブロン酸ビニル、パーサティック酸ビニル、ラウリル酸ビニル、ステアリン酸ビニル、安息香酸ビニル、 p - t -ブチル安息香酸ビニル、サリチル酸ビニル等のビニルエステル類；塩化ビニリデン、クロロヘキサカルボン酸ビニル等が挙げられる。更にはまた、必要に応じて、その他のモノマーとして官能基を有するモノマーとして、例えば、アクリル酸、メタアクリル酸、テトラヒドロフタル酸、イタコン酸、シトラコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、ノルボルネンジカルボン酸、ビシクロ[2, 2, 1]ヘプト-2-エン-5, 6-ジカルボン酸等の不飽和カルボン酸が挙げられ、また、これらの誘導体として、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、また、例えば、水酸基(OH；ヒドロキシル基)を有する重合反応性モノマーとしては、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、1,1,1-トリヒドロキシメチルエタントリアクリレート、1,1,1-トリヒドロキシメチルメチルエタントリアクリレート、1,1,1-トリヒドロキシメチルプロパントリアクリレート；ヒドロキシビニルエーテル、ヒドロキシプロピルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル等のヒドロキシアルキルビニルエーテル；2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、ジエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート等のヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート等が挙げられ、これらの単独又は2種以上の複合モノマーを適宜好適に使用することができる。更にはまた、(メタ)アクリル酸の部分又は完全フッ素置換系モノマーとして、例えば、(メタ)アクリル酸トリフルオロメチルメチル、(メタ)アクリル酸-2-トリフルオロメチルエチル、(メタ)アクリル酸-2-パーフルオロメチルエチル、(メタ)アクリル酸-2-パーフルオロエチル-2-パーフルオロブチルエチル、(メタ)アクリル酸-2-パーフルオロエチル、(メタ)アクリル酸パーフルオロメチル、(メタ)アクリル酸ジパーフルオロメチルメチル等のフッ素置換(メタ)アクリル酸モノマー(又はフルオロ(メタ)アルキルアクリレート)が挙げられ、また、フルオロエチレン、ビニリデンフルオリド、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、パーフルオロ-2,2-ジメチル-1,3-ジオキソール等のフルオロオレフィンが挙げられる。本発明においては、これらの単独重合体、又は他の重合性モノマーとの共重合体であってもよい。

【0033】

また、本発明に用いる単分散球状粒子の中で、上述する如く、黒色系の無彩色に着色されている球状単分散粒子を含め、必要に応じて予め他の添加剤として、例えば、紫外線吸収剤、酸化防止剤、帯電付与剤、分散安定剤、消泡剤、安定剤等を適宜添加させることができる。また、他の添加剤として、分散質粒子の球状性、単分散性、及びサスペンション中の分散性等を阻害させない限り、予め各種の機能剤を内包させることもできる。

【0034】

そこで、以上のような特徴を有する固-液分散系サスペンション中に分散する有機ポリマーの球状単分散微細粒子は、通常、一般的に用いられるソープフリー乳化重合、懸濁重

合、乳化重合系で適宜調製することができる。

【0035】

例えば、ソープフリー乳化重合では、通常、用いる重合開始剤として、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩が重合時に水性媒体に可溶であればよい。通常、重合単量体100重量部に対して、重合開始剤を0.1~10重量部、好ましくは0.2~2重量部の範囲で添加すればよい。また、乳化重合法の場合では、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等のアルキルベンゼンスルホン酸塩、ポリエチレングリコールノニルフェニルエーテル等のポリエチレングリコールアルキルエーテル等の乳化剤を重合単量体100重量部に対して、通常、0.01~5重量部、好ましくは0.1~2重量部で水性媒体に混合させて乳化状態にし、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩の重合開始剤を、重合単量体100重量部に対して、0.1~10重量部、好ましくは0.2~2重量部で添加すればよい。また、懸濁重合を含め、上記する乳化剤も特に特定する必要がなく、通常に使用されているアニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤又は必要に応じてノニオン系界面活性剤等から選んで、その単独又は組合わせて使用することができる。例えば、アニオン系界面活性剤としてはドデシルベンゼンスルホネート、ドデシルベンゼンスルホネート、ウンデシルベンゼンスルホネート、トリデシルベンゼンスルホネート、ノニルベンゼンスルホネート、これらのナトリウム、カリウム塩等が挙げられ、また、カチオン系界面活性剤としてはセチルトリメチルアンモニウムプロミド、塩化ヘキサデシルピリジニウム、塩化ヘキサデシルトリメチルアンモニウム等が挙げられ、また、ノニオン系界面活性剤としては、リピリジニウム等が挙げられる。また、反応性乳化剤（例えば、アクリロイル基、メタクロイル基等の重合性基を有する乳化剤）としては、例えば、アニオン性、カチオン性又はノニオン性の反応性乳化剤が挙げられ、特に限定することなく使用される。また、本発明に用いる黒色系樹脂粒子にするために、例えば、重合単量体、乳化剤及び水との混合系に着色剤である黒系の油溶性染料又はカーボンブラックを含む黒系の顔料を適宜分散混合又は懸濁混合させる。

【0036】

そこで、上述する重合性モノマーから適宜選んだ単量体100重量部当たり、水200~350重量部の範囲にある水を含む系に、例えば、C. I ソルベントブラック27のような黒系染料の5~10重量部を、攪拌下に加温し、次いで、乳化剤の0.05~0.7とを添加させて、十分に攪拌混合後、窒素パージ下に攪拌しながら60~80℃に昇温させる。次いで、0.3~0.6重量部の範囲で過硫酸カリウム等の重合開始剤を添加させて、70~90℃で4~8時間重合反応を行う。このようなソープフリー乳化重合で得られる反応分散液中には、体積基準で表して平均粒子径(d)が50~900nmの範囲にある単分散の黒色球状ポリマー粒子が、固形分濃度として10~35重量%で調製される。

【0037】

また、本発明においては、上記する有機ポリマーのコロイド粒子に替えて、固-液分散系のサスペンション中に分散する無機ポリマーの球状単分散微細球状粒子として、以下の無機ポリマーに必ずしも限定されないが、本発明において、例えば、シリカ、アルミナ、シリカーアルミナ、ジルコニヤ、チタニヤ及びチタニヤ-シリカ、炭化珪素、窒化珪素等の無機ポリマーを挙げることができる。特に、シリカ、アルミニウム、チタニウム等の金属アルコキシドのゾル-ゲル法で調製した無機ポリマー粒子は、染料を用いて比較的黒色系無彩色に着色させ易いことから適宜好適に使用される。その金属アルコキシドとしては、例えば、メチルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、テトラエチルシリケート、テトライソプロピルシリケート、テトラブチルシリケート；アルミニウムエトキシド、アルミニウムトリエトキシド、イソブチルアルミニウムメトキシド、イソブチルアルミニウムエトキシド、アルミニウムイソプロポキシド、イソブチルアルミニウムイソプロポキシド、アルミニウムブトキシド、アルミニウムt-ブトキシド、スズt-ブトキシド；アルミニウムトリ-n-プロポキシド、アルミニウムトリ-n-ブトキシド；テトラエトキシチタン、テトラ-n-プロポキシチタン、テトラ-n-ブトキシチタン、

テトラ-*i*-プロポキシチタン、チタンメトキサイド、チタンエトキサイド、チタン-*n*-プロポキサイド、チタンイソプロポキサイド、チタン-*n*-ブトキサイド、チタンイソブトキサイド；ジルコニウムエトキサイド、ジルコニウム-*n*-プロポキサイド、ジルコニウムイソプロポキサイド、ジルコニウム-*n*-ブトキサイド、エトキサイドテトラ-*n*-プロポキシジルコニウム等が挙げられる。

【0038】

以上から、本発明の製造方法によって得られる球状単分散微細粒子の3次元粒子整合体は、既に上述する如く、各種の下地部材上に形成されることから、例えば、球状単分散微細粒子が黒色系無彩色粒子で形成させた3次元粒子整合体は、自然光又は白色光又は蛍光の照射下に赤色系～青色系に及ぶ鮮明な有彩光発色を呈することから、各種の内装、装飾、意匠、ディスプレイ材等の分野に使用できる新規な色材を提供することができる。また、特に粒子サイズ(*d*)に係わって可視光の光分光発色、すなわち、スペクトル光発色を呈することから、各種の形状の光変調部材、光量調整フィルター、カラーフィルター、室内透視防止フィルム(シート)等を提供することができる。更には、本発明による単結晶封入部材に対して、自然光又は白色光の光照射の on-off をマトリックス状にシステム化させることでLCD、PLD、LED、PDP等の電界型表示デバイスに替わる新規な非電界型カラー表示デバイスを提供することができる。

【0039】

以下に、本発明を実施例により説明するが、本発明はこれらの実施例にいささかも限定されるものではない。

【0040】

(参考例1)

本発明に用いる黒色系無彩色の単分散球状粒子を調製する。容量1リットルの四つ口フラスコに、モノマーのメチルメタクリレート(MMA)の100重量部と黒色染料のC.Iソルベントブラック27の7.5重量部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムの0.6重量部、水290重量部とを入れて攪拌混合後、窒素パージ下に攪拌しながら80℃に昇温させた。次いで、過硫酸カリウム0.5重量部を加えて80℃で約7時間重合反応を行った。このソープフリー乳化重合で得られたサスペンション(S-1)中には、電子顕微鏡法で測定した体積基準で表す平均粒子径180nmのほぼ単分散球状粒子の黒色係重合体粒子を調製した。そのサスペンション(S-1)中の分散質粒子の体積濃度は29%であった。

【0041】

(実施例1)

このサスペンション(S-1)中の未反応モノマー、乳化剤などの不純物を取り除くと共に透析を行い、初期の電気伝導度4000 μ S/cmから400 μ S/cmに低減させた。この透析したサスペンションを徐々に濃縮して体積濃度36%のサスペンションを用いて形成させた3次元粒子整合体の垂直方向の視感色は、緑の光分光発色であった。

【0042】

(実施例2)

次いで、容量1リットルの四つ口フラスコにMMAの80重量部と過酸化ベンゾイル1.0重量部とを入れて溶解させた後、水200重量部と、乳化剤のポリオキシエチレン多環フェニルエーテル硫酸エステル塩の3.3重量部、黒色染料のC.Iソルベントブラック27の6.5重量部とを加えて強攪拌下に混合させた。次いで、参考例1で得られたサスペンション(S-1)の28.6重量部を添加し、50℃×0.5時間穏やかに攪拌後、75℃×1.5時間反応させて重合粒子のサスペンション(S-2)を得た。得られたサスペンション(S-2)中には、電子顕微鏡法で測定した体積基準で表す平均粒子径200nmの単分散球状粒子の黒色系重合体粒子を調製した。その固形分量は体積濃度で表して21%であった。この得られたサスペンション中の未反応モノマー、乳化剤などの不純物を取り除くと共に透析を行い、初期の電気伝導度4000 μ S/cmから400 μ S/cmに低減させたサスペンションを徐々に濃縮して体積濃度42%のサスペンションを

用いて形成させた3次元粒子整合体の垂直方向の視感色は、赤の光分光発色であった。

【0043】**(実施例3)**

透析処理後の電気伝導度を $100\mu\text{S}/\text{cm}$ にした以外は実施例2と同様な操作を行って得られたサスペンションを徐々に濃縮して、体積濃度38%のサスペンションを用いて形成させた3次元粒子整合体の垂直方向の視感色は、赤の光分光発色であった。

【0044】**(実施例4)**

実施例2において、MMAとMAA(90:10のモノマー重量配合比)にした以外は実施例2と同様にして得られたサスペンションについて、同様に不純物を取り除き透析を行い、電気伝導度を $3900\mu\text{S}/\text{cm}$ から $400\mu\text{S}/\text{cm}$ にしたサスペンションを徐々に濃縮して体積濃度37%のサスペンションを用いて形成させた3次元粒子整合体の垂直方向の視感色は、赤の光分光発色であった。

【0045】**(実施例5)**

実施例3において、透析後の電気伝導度を $100\mu\text{S}/\text{cm}$ にした以外は実施例3と同様にして得られたサスペンションを徐々に濃縮して体積濃度31%のサスペンションを用いて形成させた3次元粒子整合体の垂直方向の視感色は、赤の光分光発色であった。また、このサスペンションを更に体積濃度54%まで濃縮させたが赤の光分光発色は安定に呈していた。

【0046】**(実施例6)**

容量1リットルの四つ口フラスコにMMAの78重量部と、エチレングリコールジメタクリレートの2重量部と、2-ヒドロキシエチルメタクリレートの15重量部とを加え、次いで過酸化ベンゾイルの0.5重量部とジメチルー2,2-アゾビス2-メチルプロピオネートの1.0重量部と、C.Iソルベントブラック27の8重量部を加えて溶解させた後、水250重量部、乳化剤のポリオキシエチレン多環フェニルエーテル硫酸エステル塩の10重量部とUNA-Naの0.1重量部とを加えて強撹拌下に混合させた。次いで、参考例1でえられたサスペンション(S-1)の40重量部を添加し、 $50^{\circ}\text{C}\times 0.5$ 時間穏やかに撹拌後、 $78^{\circ}\text{C}\times 1.5$ 時間反応させた後、 $90^{\circ}\text{C}\times 1.5$ 時間熟成させて得られたサスペンション中には、電子顕微鏡法で測定した体積基準で表す平均粒子径 270nm の単分散球状粒子の黒色系重合体粒子が分散し、このサスペンション中の分散質粒子の体積濃度は31%であった。同様に透析処理後の電気伝導度を $3900\mu\text{S}/\text{cm}$ から $400\mu\text{S}/\text{cm}$ にしたサスペンションを徐々に濃縮して体積濃度37%のサスペンションを用いて形成させた3次元粒子整合体の垂直方向の視感色は、青の光分光発色であった。

【0047】**(比較例1)**

実施例2において透析を行わなかったこと以外は実施例1と同様にしてサスペンションを濃縮したところ38%でサスペンションが凝集してしまった。

【0048】**(比較例2)**

透析を行わなかったこと以外は実施例4と同様にしてサスペンションを濃縮したところ、43%でサスペンションは凝集してしまった。

【0049】**(参考例2)**

本発明に用いる黒色系無彩色の単分散球状粒子を調製する。容量1リットルの四つ口フラスコに、モノマーのメチルメタクリレート(MMA)の100重量部と黒色染料のC.Iソルベントブラック27の7.5重量部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムの0.6重量部、水290重量部とを入れて撹拌混合後、窒素パージ下に撹拌しながら 80°C に昇温させた。次いで、過硫酸カリウム0.5重量部を加えて 80°C で約7時間重合反応を

行った。このソープフリー乳化重合で得られた分散液 (S-1) 中には、電子顕微鏡法で測定した体積基準で表す平均粒子径 160 nm のほぼ単分散球状粒子の黒色系重合体粒子を調製した。その固形分量は 29% であった。

【0050】

(参考例 3)

次いで、容量 1 リットルの四つ口フラスコに MMA の 80 重量部と過酸化ベンゾイル 1.0 重量部とを入れて溶解させた後、水 200 重量部と、乳化剤のポリオキシエチレン多環フェニルエーテル硫酸エステル塩の 3.3 重量部、黒色染料の C. I ソルベントブラック 27 の 6.5 重量部とを加えて強撹拌下に混合させた。次いで、参考例 1 でえられた分散液 (S-1) の 28.6 重量部を添加し、50℃×0.5 時間穏やかに撹拌後、75℃×1.5 時間反応させて重合粒子の分散液 (S-2) を得た。得られた分散液 (S-2) 中には、電子顕微鏡法で測定した体積基準で表す平均粒子径 210 nm の単分散球状粒子の黒色系重合体粒子を調製した。その固形分量は 29.8% であった。

【0051】

(参考例 4)

容量 1 リットルの四つ口フラスコに MMA の 78 重量部と、エチレングリコールジメタクリレートの 2 重量部と、2-ヒドロキシエチルメタクリレートの 15 重量部とを加え、次いで過酸化ベンゾイルの 0.5 重量部とジメチル-2, 2'-アゾビス 2-メチルプロピオネートの 1.0 重量部と、C. I. ソルベントブラック 27 の 8 重量部を加えて溶解させた後、水 250 重量部、乳化剤のポリオキシエチレン多環フェニルエーテル硫酸エステル塩の 10 重量部と UNA-Na の 0.1 重量部とを加えて強撹拌下に混合させた。次いで、参考例 1 でえられた分散液 (S-1) の 40 重量部を添加し、50℃×0.5 時間穏やかに撹拌後、78℃×1.5 時間反応させた後、90℃×1.5 時間熟成させて、重合粒子の分散液を得た。得られた分散液中には、電子顕微鏡法で測定した体積基準で表す平均粒子径 270 nm の単分散球状粒子の黒色系重合体粒子を調製した。その固形分量は 31% であった。

【0052】

(実施例 7)

ナイロン製の平滑な下地シート上に、深堀区分けとして目開き 60 μm で、アスペクト比 0.67 であるナイロン製のメッシュ材を密着させてた下地部材上に、参考例 2 で調製した平均粒子径 160 nm の黒色系無彩色の単分散球状粒子を用いて、サスペンド濃度 30 重量% のエマルジョンを調製し、イオン交換樹脂で脱塩させたサスペンションを用いて形成させた 3 次元粒子整合体の垂直方向の視感色は、鮮やかな紫色系の有彩光色を視感させる。また、このシート上には、目視される亀裂が全く無かった。

【0053】

(実施例 8)

ガラス板の下地シート上に、深堀区分けとして目開き 150 μm で、アスペクト比 0.67 であるステンレス製のメッシュ材を密着させた下地部材上に、それぞれ、参考例 3 及び参考例 4 で調製した平均粒子径 210 nm 及び 270 nm の黒色系無彩色の単分散球状粒子を用いて、サスペンド濃度 38% エマルジョンに調製し、イオン交換樹脂で脱塩させたサスペンションを用いて形成させた 3 次元粒子整合体の垂直方向の視感色は、それぞれ、鮮やかな緑色系と赤色系の有彩光色を視感させまた、何れのシート上には、目視される亀裂が全く無かった。

【0054】

(実施例 9)

ガラス板の下地シート上に、ポジ型フォトレジストを塗布させ、プリバークさせて膜厚 3 μm のフォトレジスト層を形成させ、次いで、ピッチ幅 4 μm で、アスペクト比 0.75 で、土手幅 2 μm になる深堀区分け (溝) が、平面方向に規則的に配列するように、マスクパターン露光をさせて現像させた後、ポストバークさせて、フォトレジストを用いたカラー発色基材シートを設けた。次いで、参考例 4 で調製した平均粒子径 270 nm の黒

色系無彩色の単分散球状粒子を用いて、サスペンド濃度35%のエマルジョンを調製し、イオン交換樹脂で脱塩させたサスペンションを用いて形成させた3次元粒子整合体の垂直方向の視感色は、鮮やかな赤色系の有彩光色を視感させる。また、このシート上には、目視される亀裂が全く無かった。

【産業上の利用可能性】

【0055】

このような本発明による固-液分散系のサスペンションを用いて各種の下地部材上に形成させた3次元粒子整合体は、例えば、その形成微細粒子の粒子サイズに係わって、自然光又は白色光又は蛍光の照射下に赤色系～青色系に及ぶ鮮明な有彩光発色を呈することから、各種の内装、装飾、意匠、ディスプレイ材等の分野に使用できる新規な色材を提供することができる。また、この粒子サイズに係わって可視光の光分光発色、すなわち、スペクトル光発色を呈することから、各種の形状の光変調部材、光量調整フィルター、カラーフィルター、室内透視防止フィルム（シート）等を提供することができる。更には、自然光又は白色光の光照射の on-off をマトリックス状にシステム化させることでLCD、PLD、LED、PDP等の電界型表示デバイスに替わる新規な非電界型カラー表示デバイスの部材を提供することができる。

【書類名】要約書

【要約】

【課題】球状微細粒子が分散する固-液サスペンションを乾燥させて、球状微細粒子を縦・横方向に規則的に整合させてなる3次元粒子整合体の製造方法を提供することである。

【解決手段】固-液分散系に分散する分散質球状単分散微細粒子が平均粒子径(d)が $30\mu\text{m}$ 以下、また 100nm 以上の有機又は無機ポリマーの球状単分散微細粒子と、有機及び/又は無機の酸・塩基官能基を電解質を含有する分散媒溶液である、体積濃度で表して分散質が5～30%の濃度に分散するサスペンションを、脱塩させて電解質濃度を電気伝導度で表して $500\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下にさせた後、分散質分散濃度を、60%を超えないサスペンションを下地部材上に形成するサスペンション層を、 $20^{\circ}\text{C}\pm 5$ 以上の温度下に乾燥させ、下地部材上に縦・横方向に規則的に配列する球状単分散微細粒子の3次元粒子整合体の製造方法である。

【選択図】 無し



特願 2 0 0 3 - 2 8 4 5 5 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 2 0 2 3 5 0]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 4 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都豊島区高田 3 丁目 2 9 番 5 号

氏 名

綜研化学株式会社